

①日本国特許庁

①特許出願公開

公開特許公報

昭53—142544

⑤Int. Cl.²

識別記号

⑤日本分類

庁内整理番号

④公開 昭和53年(1978)12月12日

A 61 K 7/06

31 C 0

2115—46

A 61 K 7/00

31 B 0

6865—46

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 15 頁)

④新規化粧料組成物

①特 願 昭53—57229

②出 願 昭53(1978) 5 月16日

優先権主張 ②1977年 5 月17日③フランス国
(FR)①7715088

⑦発 明 者 ベルナル・ジャック
フランス国アントニー・リュ・
ブロスぺ・ルゴーテ50
同 クリスト・パバントニオー

⑦発 明 者 ジャン・モンデ
フランス国セブラン・アレー・
デ・ローゼ3

⑧出 願 人 ロリアル
フランス国パリ市8リュ・ロイ
アル14

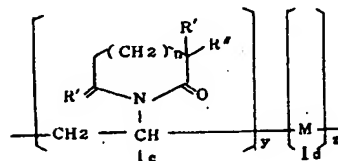
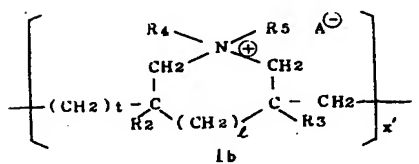
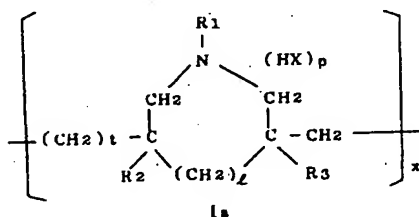
⑧代 理 人 弁理士 朝内忠夫 外3名

明 細 書

1. 発明の名称 新規化粧料組成物

2. 特許請求の範囲

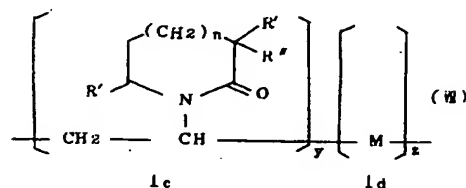
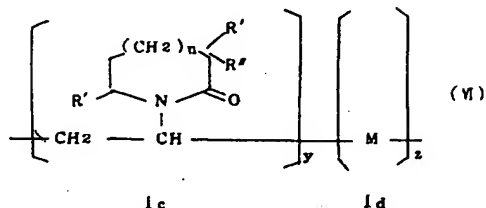
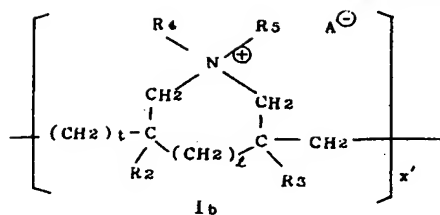
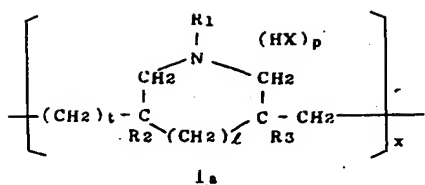
1. 適当な化粧料担体中に、下記一般式：



(1)

(ただし R₁、R₄ 及び R₅ は同一でも異つてもよく、かつ炭素原子数 / ないし / 3 個のアルキル基を表わし、R₂ 及び R₃ は同一でも異つてもよく、かつ水素原子又はメチル基を表わし、R' 及び R'' は同一でも異つてもよく、かつ、水素原子又は炭素原子数 / ないし / 4 個の低級アルキル基を表わし、 ℓ は 0 又は / であつて、 $\ell = 0$ のときは $\ell = /$ また $\ell = /$ のときは $\ell = 0$ であり、 ρ は 0、/ 又は 2 であり、 ρ は 0 又は / であり A はアニオンであり、HX は無機又は有機の酸であり、M は重合可能な不飽和モノマーの反復単位を表わし、 $x + x'$ は 95—5 モル % に相当し x 又は x' は 0 であつてもよく、 y は 5—95 モル % に相当し、 z は 0—60 モル % に相当し、 $(x + x') + y + z$ は 100 モル % に等しい) で表わされる、第三アミンおよび(または)第四アンモニウム官能基含有コポリマーを少なくとも / 種含有させてなる毛髪および皮膚用新規化粧料組成物。

2. コポリマーが下記一般式：



(ただし R₁, R₂, R₃, R', R'', M, HX, t, p 及び n は前記と同一の意義を有し、x は 95-5 モル% に相当し、y は 5-95 モル% に相当し、z は 0-60 モル% に相当する) で表わされる、特許請求の範囲第 1 項に記載の組成物。

8. コポリマーが下記一般式：

(ただし R₂, R₃, R₄, R₅, R', R'', M, A, t, p 及び n は前記と同一の意義を有し、x' は 95-5 モル%、y は 5-95 モル%、z は 0-60 モル% に相当する) で表わされる、特許請求の範囲第 1 項に記載の組成物。

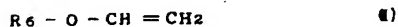
4. コポリマーの反復単位 M (Id) が、

(I) 式：



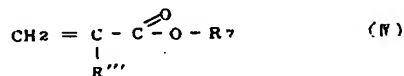
(ただし R₅ は炭素原子数 / ないし / 7 個のアルキル基を表わす) のビニルエステル、

(II) 式：

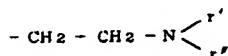


(ただし R₆ は炭素原子数 / ないし / 6 個のアルキル基を表わす) のビニルエーテル、

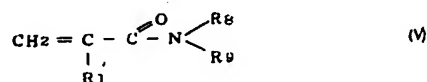
(III) 式：



(ただし R''' は水素原子又はメチル基を表わし R₇ は炭素原子数 / ないし / 8 個の直鎖、又は分岐鎖アルキル基、炭素原子数 / ないし / 4 個のアルコキシ置換基を少なくとも 1 個有する炭素原子数 / ないし / 3 個のアルキル基及び式：



(ただし R' 及び R'' は同一でも異つてもよく、かつ炭素原子数 / ないし / 4 個のアルキル基を表わす) の基からなる群から選ばれた基を表わす) のアクリル酸又はメタクリル酸エステル及び (IV) 式：



(ただし R₈ 及び R₉ は同一でも異つてもよく、かつ水素原子又は炭素原子数 / ないし / 4 個の直鎖又は分岐鎖アルキル基又は m が 1, 2 又は 3 に等しい -(CH₂)_m-OH 基を表わし R'₁ は水素原子又はメチル基を表わす) のアクリルアミド又はメタクリルアミドからなる群から選ばれた不飽和モノマーの共重合により導かれる特許請求の範囲第 1 項ないし第 3 項の何れかに記載の組成物。

5. コポリマーの反復単位 M は酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ラウリン酸ビニル及びステアリン酸ビニルからなる群から選ばれたビニルエステルの少なくとも 1 種の共重

合により導かれる特許請求の範囲第1項ないし第4項の何れかに記載の組成物。

6. コポリマーの反復単位Mはメチル・ビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル及びヘキサデシルビニルエーテルからなる群から選ばれたビニルエーテルの少なくとも1種の共重合により導かれる特許請求の範囲第1項ないし第4項の何れかに記載の組成物。

7. コポリマーの反復単位Mはアクリル酸-及びメタクリル酸-メチル、-エチル、-プロピル、-イソプロピル、-ブチル、-イソブチル、-S-ブチル、-(2-メチル)-ブチル、-(3-メチル)-ブチル、-(2-エチル)-ブチル、-アミル、-(3-メチル)-ヘキシル、-(3-エチル)-ヘキシル、-(2-エチル)-ヘキシル、-(2-メトキシ)エチル、-(2-エトキシ)エチル及びアクリル酸-及びメタクリル酸-2-N,N-ジメ

チルアミノ-エチル及び-2-N,N-ジエチルアミノ-エチル場合によつては硫酸ジメチル又は臭化エチルによつて第四化合物化したものからなる群から選ばれたアクリレート又はメタクリレートの少なくとも1種の共重合により導かれる特許請求の範囲第1項ないし第4項の何れかに記載の組成物。

8. コポリマーの反復単位Mはアクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-第三ブチルアクリルアミド、N-ヒドロキシメチル・アクリルアミド、N-[(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシ)-1-エチル]-アクリルアミド及びN,N-ジメチル-, N,N-ジエチル-, N,N-ジ-n-ブチル-及びN,N-ジイソブチル-アクリルアミド及びメタクリルアミドからなる群から選ばれたアクリルアミド又はメタクリルアミドの少なくとも1種の共重合により導かれる特許請求の範囲第1項ないし第4項の何れかに記載の組成物。

9. コポリマーは分子量が2000ないし500000

好ましくは4000ないし75000である特許請求の範囲第1項ないし第8項の何れかに記載の組成物。

10. コポリマーは0.0/ないし1/5重量%好ましくは0.1/ないし1/0重量%の濃度で存在している特許請求の範囲第1項ないし第9項の何れかに記載の組成物。

11. 化粧料担体は水溶液、アルコール溶液、水性アルコール溶液、クリーム、ゲル又は乳液である特許請求の範囲第1項ないし第10項の何れかに記載の組成物。

12. 化粧料担体は水溶液又はエタノール又はイソプロパノールなどの低級アルカノールの水性アルコール溶液であり、組成物はpH6ないし8でありトリートメント組成物を構成する特許請求の範囲第1項ないし第11項の何れかに記載の組成物。

13. そのほかにカチオン系、非イオン系又はアニオン系洗剤を含み、シャンプー料を構成する特許請求の範囲第1項ないし第11項の何れかに記載の組成物。

14. 洗剤は5ないし50%の濃度で存在してい

る特許請求の範囲第13項記載の組成物。

15. 化粧料担体は水溶液又はエタノール又はイソプロパノールなど低級アルカノールのアルコール溶液又は水性アルコール溶液でありコポリマーの濃度は0.1/ないし1/5重量%であり組成物はセントローションを構成する特許請求の範囲第1項ないし第11項の何れかに記載の組成物。

16. 化粧料担体は着色剤を含んでいるクリーム of 形をした染色用担体であり組成物は毛染用組成物を構成する特許請求の範囲第1項ないし第11項の何れかに記載の組成物。

17. 担体は加圧液化した噴射剤と混合したアルコール溶液又は水性アルコール溶液であり組成物はポンベに収容してあり、エロゾルラソカを構成する特許請求の範囲第1項ないし第11項のいずれかに記載の組成物。

18. 他のカチオン又はアニオン性のポリマーを0.0/ないし1/0重量%好ましくは0.02ないし1/5重量%の濃度で更に含んでいる特許請求の範囲第1項ないし第17項の何れかに記載の組成物。

19. 担体は水溶液、アルコール溶液、水性アルコール溶液、クリーム、ゲル又は乳液であり、該組成物の濃度は0.2ないし6重量%であり、該組成物は皮膚トリートメント用組成物を構成する特許請求の範囲第1項ないし第11項の何れかに記載の組成物。

20. 香料・着色料、防腐剤、増粘剤、安定剤、鎮静剤、金属イオン封鎖剤、乳化剤又は浮光剤などの化粧品添加剤の少なくとも1種を更に含んでいる特許請求の範囲第1項ないし第19項の何れかに記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は第三アミン及び／又は第四アンモニウム官能基を含有するコポリマーを基材とする新規な化粧品組成物に関する。

数年来、皮膚及び毛髪の手入れに第三アミン型及び／又は第四アンモニウム型官能基を含有する若干のコポリマーを応用することが提案されている。

実際にこれらのコポリマーは毛髪及び皮膚のケ

ラチンに対して親和力があり従つて毛髪や皮膚のかさかさした状態またさらさらした状態を改善し得ることが確かめられている。

しかしながらこれらのコポリマーは若干の化粧品組成物とある程度両立しない面があり従つてそれらの応用がかなり制限されることが認められている。

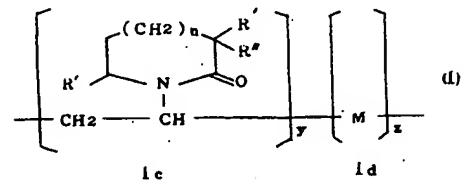
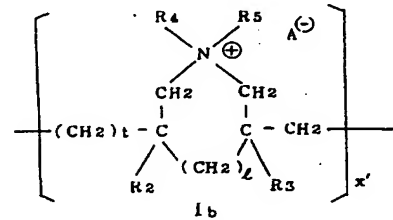
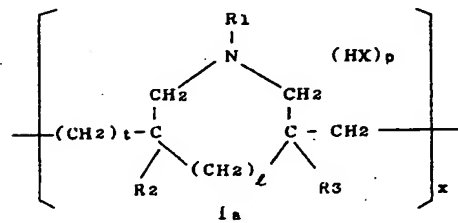
そのうえこれらのコポリマーの親和力は十分には持続せず従つて皮膚及び毛髪に外見及び手触りのよい自然な姿を与えるように頻りに反復して適用する必要があることも認められている。

今般意外なことに、新規の第三アミン及び／又は第四アンモニウム官能基を含有するコポリマーを用いることにより、一方では公知のコポリマーを用いる際に認められる欠点を生ずることなしに多種多様の処方を得ることができ、他方では本発明により使用するコポリマーの毛髪及び皮膚のケラチンに対する最大の親和力に基づく持続性の効果が得られることを知見した。

本発明は新規の工業製品としての、第三アミン

及び／又は第四アンモニウム官能基含有コポリマーの少なくとも1種を適宜な化粧品担体中に含有させてなる毛髪及び皮膚用新規化粧品組成物を提供することを目的とする。

本発明で使用するコポリマーは下記一般式で表わされるものである：



ただし R₁, R₄ 及び R₅ は同一でも異つてもよく、かつ、炭素原子数 / ないし / 2 個のアルキル基を表わし、R₂ 及び R₃ は同一でも異つてもよく、かつ、水素原子又はメチル基を表わし、R' 及び R'' は同一でも異つてもよく、かつ、水素原子又は炭素原子数 / ないし / 4 個の低級アルキル基を表わし、 ϵ は 0 又は / であり、 $\epsilon = 0$ ならば $\epsilon = /$ また $\epsilon = /$ ならば $\epsilon = 0$ であり、 α は 0, / 又は 2 であり、 α は 0 又は / であり、A はアニオン好ましくは塩素イオン又は臭素イオンを表わし、HX は無機又は有機の酸好ましくは塩酸、臭化水素酸、酢酸、乳酸からなる群から選ばれた酸であり、M は重合可能な不飽和モノマーの反復単位を表わし、 $x + x'$ は 95-5 モル% に相当し x 又は x' は 0 であつてもよく y は 5-95 モル% に相当し z は 0-60 モル% に相当し $(x + x') + y + z$ は 100 モル% に等しい。

式 M (1 d) の反復単位を誘導し得る不飽和モノマーとしてはとくに下記のものが挙げられる：

(ただし R', R'' は同一でも異なつてもよく、かつ炭素原子数 / ないし / 4 個のアルキル基を表わす) からなる群から選ばれた基を表わす] のアクリル-又はメタクリル-エステル及び、

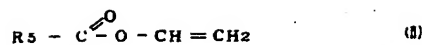
(IV) 式：



(ただし R₈ 及び R₉ は同一でも異なつてもよく、かつ水素原子、炭素原子数 / ないし / 4 個の直鎖又は分岐鎖アルキル基又は $-(\text{CH}_2)_m - \text{OH}$ 基 (m は 1, 2 又は 3 に等しい) を表わし、R₁ は水素原子又はメチル基を表わす) のアクリルアミド又はメタクリルアミド。

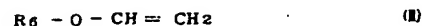
本発明の第 1 の望ましい態様によれば、コポリマーは下記一般式：

(II) 式：



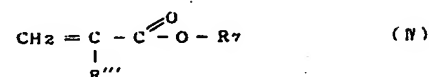
(ただし R₅ は炭素原子数 / ないし / 7 個のアルキル基を表わす) のビニルエステル、

(III) 式：

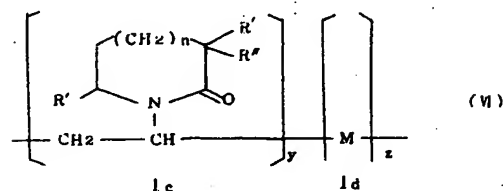
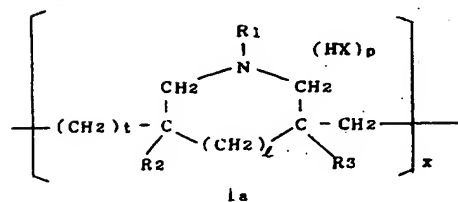
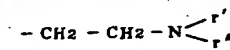


(ただし R₆ は炭素原子数 / ないし / 6 個のアルキル基を表わす) のビニルエーテル、

(IV) 式：



(ただし、R''' は、水素原子又はメチル基を表わし、R₇ は炭素原子数 / ないし / 8 個の直鎖又は分岐鎖アルキル基、炭素原子数 / ないし / 4 個のアルコキシ基の少なくとも一個により置換されている炭素原子数 / ないし / 3 個のアルキル基及び式



(ただし R₁, R₂, R₃, R', R'', M, HX, ϵ , t , p , 及び n は前記と同一の意義を有し、 x は 95-5 モル% に、 y は 5-95 モル% に z は 0-60 モル% に相当する) で表わされ得る。

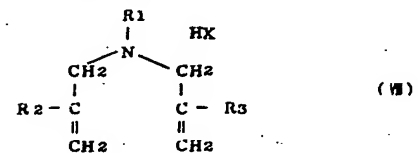
本発明の第 2 の望ましい態様によれば、コポリマーは下記一般式：

位 (1d) を含むことができる。

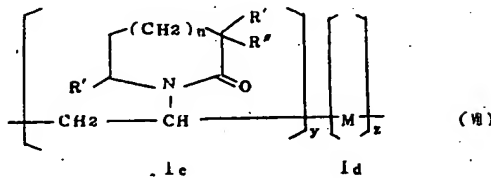
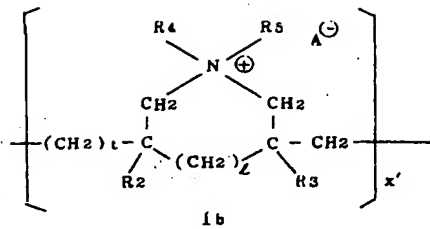
本発明により使用可能なコポリマーは同時に、水にもアルコール、とくに、エタノール及びイソプロパノールにも溶解する特性がある。

これらのコポリマーは分子量が2000ないし500000、望ましくは、4000ないし75000である。

コポリマーの反復単位 (1a) は下記の式：

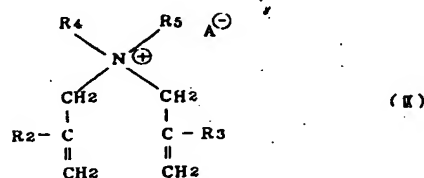


(ただし、R1, R2, R3 及び HX は前記と同一の意義を有する) で表わされるジアルキルアルキルアミン塩の環化重合によつて得られ、反復単位 (1b) は下記の式



(ただし R2, R3, R4, R5, R', R'', M, A, x, y 及び z は前記と同一の意義を有し、x' は 95-5 モル%, y は 5-95 モル%, z は 0-60 モル%に相当する) で表わされ得る。

本発明の第3の望ましい態様によれば、コポリマーは同時に反復単位 (1a) 及び (1b) をならびに反復単位 (1c) 及び場合によつては反復単位



(ただし R2, R3, R4, R5 及び A は前記と同一の意義を有する) で表わされる第四アンモニウム塩、とくに、ジアルキルジアルキル・アンモニウム・クロライド又はブコマイドの環化重合によつて得られる。

実際には、これらの式 (VII) 及び (II) のジアルキル化合物は、N-ビニルラクタム単独又は他のモノマーとの混合物の重合中に、環化して、それぞれ五員又は六員の環式構造の反復単位 (1a) 及び (1b) を形成する。

式 (VII) のジアルキル・アルキル・アミン塩としては、とくに、メチルジアルキルアミン、エチルジアルキルアミン、ブチルジアルキルアミン、デシルジアルキルアミン及びドデシルジアルキルアミンの

塩酸塩、臭化水素酸塩、酢酸塩及び乳酸塩をあげることができる。

式 (II) のジアルキルジアルキルアンモニウム塩化合物又は臭化物としては、とくに、ジメチルジアルキルアンモニウム、メチル・エチル・ジアルキルアンモニウム、メチル・ブチル・ジアルキルアンモニウム及びメチル・ドデシルジアルキルアンモニウムの塩化物又は臭化物をあげることができる。

式 (1c) の反復単位を誘導するための N-ビニルラクタムとしては、とくに N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピペリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニル-5-メチル-2-ピロリドン及び N-ビニル-3,3-ジメチル-2-ピロリドンをあげることができる。

本発明の望ましい態様においては N-ビニル-2-ピロリドンが用いられる。

ジアルキルモノマー及び N-ビニルラクタムと重合可能な、反復単位 M (Id) を誘導するための不飽和モノマーとしてはとくに、(I) 式 (II) のビニル

エステルのうち、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ラウリン酸ビニル及びステアリン酸ビニル、(II)式(III)のビニル・エーテルのうちメチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル及びヘキサデシルビニルエーテル、(IV)式(V)のアクリル酸塩及びメタクリル酸塩のうち、アクリル酸-及びメタクリル酸-メチル、-エチル、-プロピル、-イソプロピル、-ブチル、-イソブチル、-S-ブチル、-(2-メチル)-ブチル、-(3-メチル)-ブチル、-(2-エチル)-ブチル、-アミル、-(3-メチル)-ヘキシル、-(3-エチル)-ヘキシル、-(2-エチル)-ヘキシル、-(2-メトキシ)-エチル、及び-(2-エトキシ)エチル；ならびにアクリル酸-及びメタクリル酸-2-(N,N-ジアルキルアミノ)-エチルとくにアクリル酸-及びメタクリル酸-2-(N,N-ジメチルアミノ)-エチル；およ

び場合によつては酢酸ジメチル、臭化エチル又は任意の第四級化剤により第四級化合物化したもの、(IV)式(V)のアクリルアミド及びメタクリルアミドのうち、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-第三ブチルアクリルアミド、N-ヒドロキシメチルアクリルアミド、N-(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシ)-エチル-N-アクリルアミド及びN,N-ジメチル-N,N-ジエチル-N,N-ジブチル-及びN,N-ジイソブチル-アクリルアミド及びメタクリルアミドをあげることができ

る。本発明の組成物に使用可能な若干のコポリマーは公知でありそれらの製法は米国特許第3862091号明細書に記載されている。

他のコポリマーは同様の方法により、水中又は有機液体たとえエタノール、メタノール、ベンゾール、トルオール、キシロールその他の溶媒中での乳化-又は溶液共重合によつて得られる。

重合触媒は従来既知のもの、たとえば過酸化水素、過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリル、望ましくはペルオキシビパル酸-1-ブチル又は1-ブチルヒドロペルオキシドである。

重合反応は照射によつても過酸化水素/塩化第一鉄又は過硫酸アンモニウム/塩化第一鉄の対など酸化還元システムによつても開始させることができる。

重合は一般に30ないし150°C望ましくは60ないし90°Cの温度で行なわれる。

反復単位I。が遊離のアミンの形になつている式VIのポリマーを得るときは、塩の形で得られたポリマーを室温において、塩基たとえば水酸化ナトリウムなどで処理する。

上記したごとくコポリマーを含有する本発明の化粧料組成物は種々の形態とすることができる。

本発明の化粧料組成物は式(II)のコポリマーを主活性成分として、あるいは添加剤としてなり含有することができる。

そのほかこれらの組成物は、通常、化粧料組成物に普通に用いられている添加物を少なくとも1種含んでいる。

これらの化粧料組成物は、水溶液、アルコール溶液又は水性アルコール溶液(アルコールはとくに低級アルコール、例えばエタノール又はイソプロパノールである)又はクリーム、ゲル、乳液或いはまた噴射剤も含むエロゾルであり得る。

本発明の化粧料組成物中に通常存在させる添加剤はたとえば香料、着色料、防腐剤、金属イオン封鎖剤、増粘剤などである。

本発明の化粧料組成物はただちに使用し得る組成物であるか、または使用前に稀釈することのできる濃縮物であることは注目すべきである。

従つて本発明の化粧料組成物は式(II)のコポリマーを特定の濃度で含有するものに限定されるものではない。

一般的に本発明の化粧料組成物中の式(II)のコポリマーの濃度は0.0/ないし1/5重量%、望ましくは、0.1/ないし1/0重量%である。

前記したとおり、式(1)のコポリマーは、とくに毛髪に適用するとき興味のある化粧料特性を示す。

すなわち、シャンプー、毛染、セットなどの処理の際、該組成物を単独で、又は、他の活性物質とともに毛髪に適用するときは毛髪の質を著しく改善し、とくにしなやかさと輝きとを回復させる。

更に、処理に有利に作用し、濡れた髪を梳くのを容易にする。公知のコポリマーと異つて乾いた髪を重苦しくすることがなく、従つてふくよかな時髪を容易にする、そのうえ化学処理により又は大気、日光又は海水浴により惹起される退化作用により敏感になつた毛髪の欠陥を排除するのに有効である。

本発明の化粧用組成物に用いられるコポリマーは予備処理剤として、とくにアニオン系及び／又は非イオン系シャンプー料とともに、又は、アニオン系及び／又は非イオン系シャンプー料が后続する酸化染毛に先立つて用いられるときとくに有利である。

その場合毛髪がとくに梳き易く手触りが快い。

a) 活性成分として式(1)のポリマーの少なくとも／種を水溶液又は水性アルコール溶液中に含んでいることを特徴とするトリートメント組成物。

式(1)のポリマーの含有量は0.0／ないし／5重量部望ましくは0.1／ないし8重量部の範囲で変動させ得る。

これらのコーションはpHが中和点附近にありた例えば6／ないし8の範囲で変動させ得る。

必要ならばクエン酸のような酸又は塩基とくモノエタノールアミン又はトリエタノールアミンなどのアルカノールアミンを添加してpHを所望の値にすることができる。

この種のコーションを用いて毛髪の処理するには該コーションを濡れた毛髪に適用して3ないし15分間放置した後、毛髪をすすぐ。

所望ならば乾いて髪のセットを行なうことができる。

b) 式(1)のポリマーの少なくとも／種及びカチオン系、非イオン系又はアニオン系の洗剤を含んでいることを特徴とするシャンプー料。

また他の毛髪処理剤例えばパーマメントをかける際に予備処理剤として使用することもできる。

本発明の化粧料組成物はとくに、式(1)のポリマーを少なくとも／種含有することを特徴とする毛髪用化粧料組成物である。

これらの毛髪用化粧料組成物は水溶液、アルコール溶液又は水性アルコール溶液(アルコールはエタノールかイソプロパノールかである)又はクリーム、ゲル、乳液或いはまたスプレーであることができる。スプレーの場合、組成物はたとえば窒素亜酸化窒素、二酸化炭素及び“フロン”の商品名で知られる弗素化・塩素化炭化水素などの噴射剤或いはまたこれら噴射剤の混合物を含んでいるエーコソルポンベに収容する。

本発明による毛髪用化粧料組成物中に通常存在させる添加剤はたとえば香料、着色料、防腐剤、金属イオン封鎖剤、増粘剤、乳化剤など、或いはまた毛髪用化粧料組成物に用いられる樹脂である。従つて本発明による毛髪用化粧料組成物はとくに下記のことを包含する：

カチオン系洗剤はとくに、長鎖の第四アンモニウム類、脂肪酸とアミノアルコールとのエステル又はアミンポリエーテル類である。

非イオン系洗剤はとくに、ポリオール及び糖類のエステル、酸化エチレンと、脂肪性物質、長鎖アルキルフエノール、長鎖メルカプタン又は長鎖アミドとの縮合生成物及びポリヒドロキシル化した脂肪族アルコールのポリエーテルである。

アニオン系洗剤はとくに、オレイン酸、リノール酸、椰子油酸又は水添椰子油酸など脂肪酸のアルカリ塩、アンモニウム塩、アミン塩又はアミノアルコール塩；脂肪アルコールサルフェート(とくにC12-C14及びC16のもの)のアルカリ塩、アンモニウム塩又はアミノアルコール塩；オキシエチレン化脂肪族アルコール硫酸のアルカリ塩、マグネシウム塩、アンモニウム塩又はアミノアルコール塩；脂肪酸とイセチオン酸塩、タウリン、メチルタウリン、サルコシンなどとの縮合生成物；アルキルベンゼンスルホネートとくアルキルがC12のもの、アルキルラウリルポリ

エーテル硫酸塩、モノグリセリド硫酸塩などである。

これらの洗剤ならびに上記以外の多数の洗剤がよく知られており文献に記載されている。

シャンプー料の形のこれらの組成物はまた種々の添加剤、たとえば香料、着色料、防腐剤、増粘剤、起泡安定剤、鎮痛剤或いはまた1種又は複数の化粧料樹脂を含むことができる。

これらのシャンプー料中の染剤の濃度は一般に5-50重量%であり式(1)のコポリマーの濃度は0.0/ないし/5重量%望ましくは0.1/ないし/5重量%である。

c) 式(1)のポリマーの少なくとも1種を水溶液、アルコール溶液又は水性アルコール溶液に含有させたことを特徴とするべく、敏感になつた毛髪用のセフトコーション。

これらのセフトコーション中の式(1)のコポリマーの濃度は一般に0.1/ないし/5%望ましくは0.2/ないし/3%である。

これらのセフトコーションのpHは一般に3ない

を符ることができる。

毛髪用ラッカーの形をしたこれらの組成物中のコポリマーの濃度は一般に0.5/ないし/3重量%である。

もちろん前述の組成物と同様、これらのラッカーに種々の成分、着色料、可塑剤その他あらゆる通常の添加剤を添加できる。

f) とくに水溶液又は水性アルコール溶液の形とし、場合によつてはエーロゾル容器に入れた予備処理用組成物又はクリーム又はゲルの形とした予備処理用組成物であつて、シャンプーに先立つて、とくにアニオン系及び又は非イオン系シャンプー料の使用に先立つて使用するもの、后でアニオン系及び/又は非イオン系シャンプー料を用いる酸化染毛に先立つて使用するもの又はパーマネント処理に先立つて毛髪に適用するためのもの。

これらの予備処理組成物中では式(1)のコポリマーは活性成分を構成し、その濃度は一般に0.1/ないし/5重量%とくに0.2/ないし/3重量%の間で変動する。

し9望ましくは4.5/ないし/7.5の間で変動させ得る。

d) 式(1)のポリマーの少なくとも1種、染剤及び担体を含むことを特徴とする毛髪用組成物、担体は望ましくはクリームからなるものである。

これら毛髪用組成物中の式(1)のポリマーの濃度は0.5/ないし/5重量%望ましくは0.5/ないし/10重量%の間で変動させ得る。

酸化染色の場合には毛髪用組成物は二液型にし、第二液を過酸化水素とすることができる。両者は使用時に混合する。

e) 式(1)のコポリマーの少なくとも1種、場合によつてはこれと他の樹脂と組合せたもののアルコール溶液又は水性アルコール溶液を含有する毛髪用ラッカでこの溶液をエーロゾルポンペに収め加工液化した噴射剤と混合したもの。

たとえば式(1)のコポリマーの少なくとも1種をエタノール又はイソプロパノールなど、無水脂肪族アルコール及び前述の噴射剤又は噴射剤混合物と混合して本発明による優れたエーロゾルラッカ

これらの組成物のpHは中和点の附近にあり一般に3/ないし/9とくに6/ないし/8の間で変動する。

これらの予備処理組成物は毛髪用化粧料組成物に通常用いられる種々の添加物たとえば可塑剤香料、着色料などを含むことができる。

本発明の一変形によると式(1)のコポリマーはまた他のアニオン又はカチオン性のポリマーと組合せて毛髪用化粧料組成物に使用することもできる。

この実施態様においてはアニオン又はカチオン性のポリマーは組成物中に0.0/ないし/10%望ましくは0.02/ないし/5%の濃度で存在している。

前記したとおり、本発明の化粧料組成物はまた皮膚の処理にも利用できる。

実際にこれらの組成物は皮膚の水和作用を容易にすることができ従つてその乾燥を防ぐ。そのほかこれらの組成物は皮膚にすぐれた手触りをもたらすことができる。

本発明によるこれらの化粧料組成物はクリーム、ゲル、乳液又は水、アルコール又は水性アルコール溶液の形を有する。

これらの皮膚用組成物中の式(Ⅰ)のコポリマーの濃度は0.1ないし0.5重量%望ましくは0.2ないし0.3重量%である。

これらの化粧料組成物中に一般に存在している添加剤はたとえば香料、着色料、防腐剤、増粘剤、金属イオン封鎖剤、乳化剤、日光剤などである。

これらの皮膚用組成物はとくに、手又は顔用のトリートメント・クリーム又はコーション、日除クリーム、滑色クリーム、クレンジング乳液、浴用発泡液或いはまた脱臭用組成物を構成する。

これらの組成物は従来の方法で調製する。

たとえばクリームを得るには、式(Ⅰ)のコポリマー及び場合によつては他の成分又は添加剤を溶解した水相と油相とを乳化させることができる。

油相は種々の化合物たとえばパラフィン油、^{ワセリン油}、^(5%)、甘扁桃油、アボカト(avocat)油、オリーブ油、脂肪酸エステル、例えばモノステアリン酸グリセリル、パルミチン酸エチル又はイソブコピル、ミリスチン酸プロピル、アチル又はセチルなどのミリスチン酸アルキルから構成

収率：70%。

実施例2

実施例1と同様の方法により、N-ビニル-2ピコリドン25g(0.225モル)、メタクリル酸-2-(N,N-ジメチルアミノ)-エチル38g(0.242モル)及びジメチル-ジアルアンモニウム・プロミド37g(0.179モル)を、 α -ブチル-ヒドロペルオキシド1gの存在において共重合させる。

沈殿及び乾燥後ポリマーは収率56%で得られる。

下記の第1表ないし第3表にコポリマーの製造に関する実施例3ないし52を示す。

これらのコポリマーは実施例1の方法により、上記の表に示した溶媒、沈殿剤その他の精製手段を用いて調製した。

これらの実施例のすべてについて触媒として α -ブチルヒドロペルオキシドを用いた。実施例24は例外でアゾ・ビス-イソブチロニトリルを用い

できる。そのほかセチルアルコールなど脂肪族アルコール又はたとえば蜜蝋などワックスを加えることができる。

式(Ⅰ)のコポリマーは添加剤としてまたは主活性成分として皮膚用化粧料組成物中に存在させることができる。

本発明の理解を、より容易にするために、以下に毛髪又は皮膚用の化粧料組成物の実施例を示す。

コポリマーの調製の実施例

実施例1

攪拌機と窒素送入口とを備えた1Lのフラスコにジメチル-ジアルアンモニウム・プロミド30g(0.145モル)、水100g及び α -ブチルヒドロペルオキシド1.2gをN-ビニル-2-ピコリドン70g(0.524モル)に溶解したものを装入する。反応混合物を70°Cにし攪拌しながら24時間この温度に保つ。冷却させた後に溶液をアセトン3Lに滴下する。沈殿したポリマーを分別し、減圧下で40°Cで乾燥させる。

た。

組成はモル分率で表現してある。

表に用いた記号は下記の意味のものである：

a：水、 a*：水性乳液液、 a**：冷水、 b：
：エチルアルコール、 c：メチルアルコール、
d：アセトン、 e：石油エーテル、 f：アセ
トニトリル、 g：透析。

第 1 表

実 施 例	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
ジメチルジアルアンモニウムアコマイド	0.45	0.5	0.2	0.4	0.5	0.2	0.65	0.45	0.45	0.3	0.8	0.5	0.48	0.75	0.3	0.5	0.65	0.3	0.4
N-ビニル-2-ピコリドン	0.1	0.05	0.2	0.2	0.3	0.7	0.25	0.45	0.45	0.6	0.05	0.35	0.40	0.10	0.6	0.4	0.3	0.2	0.4
メタクリル酸-2-(N,N-ジメチルアミノ)エチル	0.45		0.6																
メチルメタクリル[(2-メタクリロイルオキシ)-1-エチル]トリメチルアンモニウム		0.45		0.4	0.2	0.1				0.1									
メタクリル酸ラウリル							0.1												
メタクリル酸イソブチル								0.1							0.1				
メタクリル酸ブチル									0.1										
酢酸ビニル											0.15								
ラウリン酸ビニル												0.15							
ステアリン酸ビニル													0.12						
酪酸ビニル														0.15					
セチルビニルエーテル																0.1			
イソプロピルビニルエーテル																	0.05		
アクリルアミド																		0.5	0.2
溶 媒	a	a	a	a	a	a	b	b	b	a	b	b	b	b	b	b	c	a	a
沈 澱 剤	d	d	d	d	d	d	d	e	e	d	f	d	d	f	d	d	f	d	d
収 率 %	40	50	60	65	60	45	35	30	25	30	34	23	26	32	40	30	20	40	34

第 2 表

実 施 例	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38
ジメチルジアルアンモニウムアコマイド	0.2	0.4	0.3	0.3	0.7	0.45								0.40			
メチルアチルジアルアンモニウムアコマイド							0.25				0.35						
メチルオクテリルジアルアンモニウムアコマイド								0.20				0.20					
メチルデシルジアルアンモニウムアコマイド									0.20				0.35		0.20	0.20	
メチルドデシルジアルアンモニウムアコマイド										0.20							0.20
N-ビニル-2-ピコリドン	0.4	0.3	0.3	0.4	0.1	0.50	0.50	0.50	0.50	0.70	0.50	0.70	0.30	0.40	0.20	0.55	0.60
N-第三ブチルアクリルアミド	0.2										0.10	0.05	0.05	0.10	0.05		
メタクリル酸-2-(N,N-ジメチルアミノ)エチル	0.2						0.25	0.30	0.30	0.10							
酢酸ビニル											0.05					0.25	0.20
メタクリルアミド		0.1												0.10			
N-ヒドロキシメチルアクリルアミド			0.4	0.3													
アクリル酸メチル						0.05											
メタクリル酸[(2-メタクリロイルオキシ)-1-エチル]-トリメチルアンモニウム		0.2													0.55		
N[(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシ)-1-エチル]-アクリルアミド					0.2												
溶 媒	b	a	a	a	a	a	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b	a
沈澱剤その他の精製方法	d	d	d	d	d	d	e	e	e	e	d	d	d	d	f	e	a
収 率 %	29	20	25	20	18	18	20	22	19	25	28	20	25	40	30	25	27

第 Ⅱ 表

実 施 例	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52
メチルアクリルアミンモノウムプロマイド		0.40												
メチルオクチルアクリルアミンモノウムプロマイド			0.20											
メチルデシルアクリルアミンモノウムプロマイド	0.25			0.20										0.13
ジメチルアクリルアミンモノウムプロマイド					0.80	0.90	0.80					0.3	0.7	
ジアリルメチルアミンモノウム塩酸塩								0.20						
ジアリルエチルアミンモノウム塩酸塩									0.20					
ジアリルオクチルアミンモノウム塩酸塩										0.30				
ジアリルデシルアミンモノウム塩酸塩											0.20			
ジアリルドデシルアミンモノウム塩酸塩												0.20		
N-ビニル-2-ピロリドン	0.30	0.45	0.15	0.15	0.20	0.05	0.10	0.80	0.80	0.70	0.80	0.7	0.3	0.65
メタクリル酸ラウリル			0.05											
メタクリル酸ステアリル		0.05												
アクリルアミド	0.1			0.20		0.05								
N-第三ブチルアクリルアミド							0.10							
メタクリル酸-2-[N,N-ジメチルアミノ]-エチル	0.30													0.22
メチル塩酸[(2-メタクリロイルオキシ)-エチル]-1-トリメチルアミンモノウム		0.10	0.60	0.45										
溶 媒	b	a	a	a	a	a	b	a	a	a	a	a	a	b
沈殿剤その他の精製手段	d	d	d	d	d	d	e	e	e	e	e	e	e	e
収 率 %	25	34	40	20	30	25	20	25	25	30	30	32	28	46

実施例 5.3

塩の形としてない実施例 4.4 のコポリマーの調製。

実施例 4.4 により調製したコポリマー / 0.9 を重塩で攪拌しながら水 / 100 9 に溶解する。この溶液に 0.1 N 水酸化ナトリウムを溶液の pH が 1.2 ないし 1.3 となるまで加える。攪拌は 1 時間持続した後溶液を伊過する。ポリマーを白色沈殿の形で捕集する。

収率：40%

実施例 5.4 及び 5.5

実施例 5.3 と同一の方法により実施例 4.3 及び 4.5 のポリマーを、塩としてない形で最終収率 3.5 ないし 6.0 % で得た。

実施例 5.6 ないし 5.2

実施例 4.6 ないし 5.2 のポリマーを上記実施例 5.3 と同じ条件で処理する。ただし、得られた溶液は伊過せずに減圧下 50°C で蒸発乾燥する。そ

の残物をアセトンに溶解し伊過し、アセトン蒸発後にポリマーを分離する。

収率：約 3.0 ないし 3.5 %。

組成物の実施例

実施例 A

下記成分を混合してシャンプーの後に適用するためのトリートメント組成物を調製する：

ワセリン油	1.5 g
セチルステアリルアルコール	2.5 g
酸化エチレン / 0 モルでポリオキシエチレン	
化したセチルステアリルアルコール	2.5 g
実施例 1 によつて得られたコポリマー	1.2 g
水を加えて	100 g

この組成物の pH は 4.4 である。

この組成物を濡れた毛髪に数分間適用した後毛髪をすすぐ。毛髪の硬さ具合がすぐれ光沢があり結髪がし易かつた。

この実施例においては実施例 1 により得られたポリマーを特許の実施例 4.5 ないし 8 及び 4.6

なかしよ2により調製したポリマーのうちの1種で代替することができる。

実施例 8

下記成分を混合してセットコーションを調製する：

実施例1により得られたコポリマー	1.5g
エチルアルコール	50g
香料	0.1g
着色料	0.4g
水を加えて	100g

この組成物のpHは5である。

このコーション適用後は毛髪は容易に梳ることができ、光沢があり弾力があり帯電しなかつた。

この実施例においては実施例2により得られたポリマーを等量の、実施例9ないし15及び34ないし42により調製したポリマーで代替することができる。

及び45により調製したポリマーのうちの一つで代替することができる。

実施例 9

下記成分を混合してブラッシングコーションを調製する。

実施例4により得られたコポリマー	0.6g
トリメチルセチルアンモニウム・プロマイド	0.2g
香料	0.2g
着色料	0.4g
水を加えて	100g

この組成物のpHは6.5である。

この組成物をブラッシングにより、自然の乾いた髪に適用する。ブラッシングの通りがよくなり乾いた髪は手触りがよく光沢があり帯電がなかつた。

この実施例においては実施例4により得られたポリマーを等量の実施例19ないし21及び23ないし26により得られたポリマーのうちの一つで代替することができる。

実施例 10

下記成分を混合してセットコーションを調製する：

実施例3により得られたコポリマー	0.5g
General Anilin 社から"Gafquat 734"の名称で販売されている分子量100000のポリビニル第4ピロリドン コポリマー	0.5g
Union Carbide 社から"JR400"の名称で販売されている第四化合物化したセルローズ	0.3g
エチルアルコールを加えて	15g
香料	0.3g
着色料	0.2g
水を加えて	100g

この組成物のpHは調節して8とする。

脱色した毛髪にこの組成物を適用すると濡れた髪をすぐれた梳き具合のものにすることができる。毛髪が乾くとすぐれたセットが得られ手触りがよく光沢があり結髪がし易かつた。

この実施例においては実施例3により得られたポリマーを等量の、実施例16ないし25、44

実施例 E

下記成分を混合してシャンプー料を調製する：

ラウリルエーテル硫酸ナトリウム (酸化エチレン2.2モル)	14g
ラウリン酸ジエタノールアミド	3g
実施例2により得られたコポリマー	1g
香料	0.15g
着色料	0.2g
水を加えて	100g

この組成物のpHは乳酸を加えて調節し7.5とする。

実施例 F

下記成分を混合してプレシャンプー組成物を調製する：

実施例6により得られたコポリマー	1g
トリメチルセチルアンモニウムプロマイド	1g
プロピレングリコールを加えて	100g

この組成物のpHは7.2である。

この製品をシャンプーに先立つて適用する。数

分間放置した後にすすぐ。濡れた毛髪が梳き易くなつた。シャンプー及びセットした後毛髪は弾力があり、結髪し易かつた。

この実施例においては実施例6により得られたポリマーを等量の実施例27ないし34及び53ないし62により得られたポリマーのうちのひとつで代替することができる。

実施例 G

下記成分を混合して毛髪用トリートメント・クリームを調製する：

Atlas社から"BRITJ2"の名称で販

売されている、酸化エチレン2モルでオ

キシエチレン化したセチルステアリルア

ルコール 18g

実施例1により得られたポリマー 1g

水を加えて 100g

この組成物を60ないし80%清涼な水気を取った僅り気のある毛髪に髪全体に浸透し、これを蔽うように適用する。

・着色料 備註-m-ジアニソール 0.048g

レゾルシン 0.420g

m-アミノフェノール塩基 0.150g

ニコパラフェニレンジアミン 0.085g

パラトルイレンジアミン 0.004g

エチレンジアミンテトラ酢酸 1g

重亜硫酸ナトリウム d=1.3 1.2g

水を加えて 100g

この処方ものの30%を20倍容積の過酸化水素水45%と混合する。毛髪に適用するのに良好な滑かなクリームが得られ、毛髪によく附着した。

このクリームを髪で毛髪に適用し30分間放置した後にすすぐ。

毛髪は梳き易く手触りは絹のようであつた。

100%白色の髪に用いると金髪の色調が得られる。

この実施例においては実施例2により得られたポリマーを等量の、実施例35、42及び53ないし62により調製したポリマーのうちのひとつで

15ないし20分間放置した後にすすぐ。濡れた髪は手触りがよく梳き易かつた。セットした後の髪は梳き易く絹のような手触りであつた。

そのうえ毛髪は光沢があり弾力に富み腰がありふつくらしている。

この実施例においては実施例1により得られたポリマーを等量の、実施例29ないし42により調製したポリマーのうちのひとつで代替することができる。

実施例 H

下記成分を混合してクリーム形の毛染剤体を調製する：

セチルアルコール 18g

ラウリル硫酸アンモニウム(活性物質30%) 12g

酸化エチレン15モルでオキシエチレン化した

ステアリルアルコール 3g

ラウリルアルコール 5g

実施例2により得られたコポリマー 3g

アンモニア水 22°Be 12ml

代替することができる。

実施例 I

使用の際に下記成分を混合して毛髪用コーションを調製する：

ジメチロールエチレンチオ尿素 1.6g

実施例1により得られたコポリマー 1.2g

塩酸を加えて pH=2.7

水を加えて 100ml

このコーションを洗髪して水気を去つた後セットを行なうのに先立つて適用する。

セットした後の髪は光沢があり弾力に富みふつくらしめて絹状で梳き易い。

この実施例においては実施例1により得られたコポリマーを0.5gの実施例2により得られたコポリマーで代替することができ同じくすぐれた結髪が得られる。

実施例 K

下記成分を混合してエーロゾルラツカを調製する。

実施例28により得られたポリマー	6.5g
香 料	0.2g
エタノールを加えて	100g

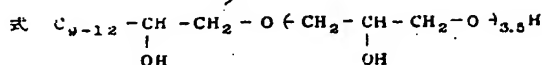
この組成物2.5gをトリクロロフルオロメタン4.5g及びジクロロジフルオロメタン3.0gとともにエーロゾル・ポンペに収容する。

この組成物を噴霧させると高品質のフィルムが形成される。髪は光沢があり手触りがよかつた。

この実施例においては実施例28により得られたポリマーを等量の、実施例22、29、30、53ないし55及び60により得られるポリマーのうちのひとつで代替することができる。

実施例 L

下記成分を混合してエーロゾルラツカを調製する：



の化合物 10g

塩酸を加えて pH=8.8

水を加えて 100g

実施例 N

下記成分を混合してシャンプー料を調製する：

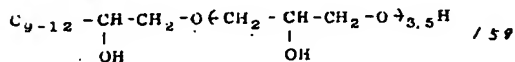
実施例17により得られたポリマー 0.6g

GAF社からGANTREZ ES-425の商品名で

販売されている水酸化ナトリウムで中和

したメチルビニルエーテル/無水マレイ

ン酸 0.4g



塩酸を加えて pH=6

水を加えて 100g

実施例 O

下記成分を混合してシャンプー料を調製する：

実施例30により得られたポリマー 5g

香 料 0.07g

エタノールを加えて 100g

この組成物9.3gをエーロゾルポンペに内圧が8バールになるよう十分な量の二酸化炭素とともに収容する。

前項の実施例と同様に噴霧によりすぐれた毛髪のラツカがけが得られる。

実施例30により得られたポリマーを等量の、実施例22、29及び53により調製したポリマーのうちのひとつで代替することができる。

実施例 M

下記成分を混合してシャンプー料を調製する：

実施例52により得られたポリマー 0.6g

Allied Colloids社からVERSICOL

E-5の商品名で販売されている、水

酸化ナトリウムで中和したアクリルア

ミドポリマー 0.3g

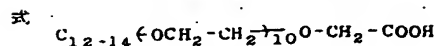
実施例17により得られたポリマー 0.7g

National Starch社から"Resine 28

29 30" の名称で販売されている酢酸

ビニル/クートン酸・ネオデカン酸ビニ

ルポリマー(水酸化物で中和したもの) 0.35g



の化合物 10g

水酸化ナトリウムを加えて pH=9.2

水を加えて 100g

代理人 朝 内 忠 夫

同 八 木 田 茂

同 浜 野 孝 雄

同 森 田 哲 二

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.